



(19) RU⁽¹¹⁾ 2 134 259⁽¹³⁾ C1
(51) МПК⁶ C 07 C 251/24, 249/02

РОССИЙСКОЕ АГЕНТСТВО
ПО ПАТЕНТАМ И ТОВАРНЫМ ЗНАКАМ

(12) ОПИСАНИЕ ИЗОБРЕТЕНИЯ К ПАТЕНТУ РОССИЙСКОЙ ФЕДЕРАЦИИ

(21), (22) Заявка: 97113904/04, 13.08.1997

(46) Дата публикации: 10.08.1999

(56) Ссылки: SU 214704 A, 19.06.68. SU 407929 A, 10.12.73. SU 595299 A, 28.02.78. GB 1342214 A, 03.01.74. US 4987255 A, 22.01.91. EP 043200 A1, 12.06.91. GB 1377887 A, 12.07.74.

(98) Адрес для переписки:
453110, Башкортостан, Стерлитамак,
ул.Техническая 10, ЗАО СНХЗ, патентный отд.,
Артамоновой В.А.

(71) Заявитель:
Стерлитамакский нефтехимический завод

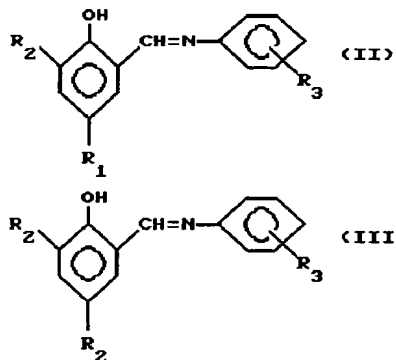
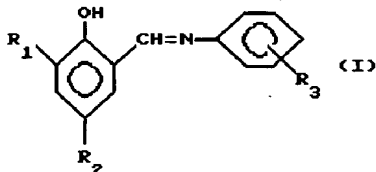
(72) Изобретатель: Тимофеев В.П.,
Ниязов Н.А., Джемелев У.М., Матросова
Л.В., Сурков В.Д.

(73) Патентообладатель:
Стерлитамакский нефтехимический завод

(54) N,N-ДИМЕТИЛАМИНОМЕТИЛИРОВАННЫЕ АРОМАТИЧЕСКИЕ ОСНОВАНИЯ ШИФФА В КАЧЕСТВЕ УСКОРИТЕЛЯ ОТВЕРЖДЕНИЯ ЭПОКСИДНЫХ СМОЛ И СПОСОБ ИХ ПОЛУЧЕНИЯ

(57) Реферат:

Предложены основания Шиффа формул I, II и III, где R₁-H; R₂-CH₂N(CH₃)₂; R₃-H, o-CH₃, p-CH₃, o-OCH₃, p-OCH₃, o-NO₂, p-NO₂, m-NO₂, которые используются в качестве ускорителей отверждения эпоксидных смол. Соединения I, II, III получают взаимодействием ароматического основания Шиффа (АОШ) формулы (o-OH)C₆H₄-CH=N-C₆H₄-R₃ с N,N-тетраметилметиленабисамином в среде C₁-C₅-алифатического спирта при молярном соотношении АОШ: бисамин: растворитель 1: (2,1-2,5): (2,5-10,0) в течение 4-18 ч при 18-120 °С и давлении 1-6 атм. 2 с.п. ф-лы, 3 табл.



RU 2 134 259 C1

RU 2 134 259 C1



(19) **RU** ⁽¹¹⁾ **2 134 259** ⁽¹³⁾ **C1**
(51) Int. Cl.⁶ **C 07 C 251/24, 249/02**

RUSSIAN AGENCY
FOR PATENTS AND TRADEMARKS

(12) **ABSTRACT OF INVENTION**

(21), (22) Application: 97113904/04, 13.08.1997

(46) Date of publication: 10.08.1999

(98) Mail address:
453110, Bashkortostan, Sterlitamak,
ul. Tekhnicheskaja 10, ZAO SNKhZ, patentnyj
otd., Artamonovoj V.A.

(71) Applicant:
Sterlitamaskij neftekhimicheskij zavod

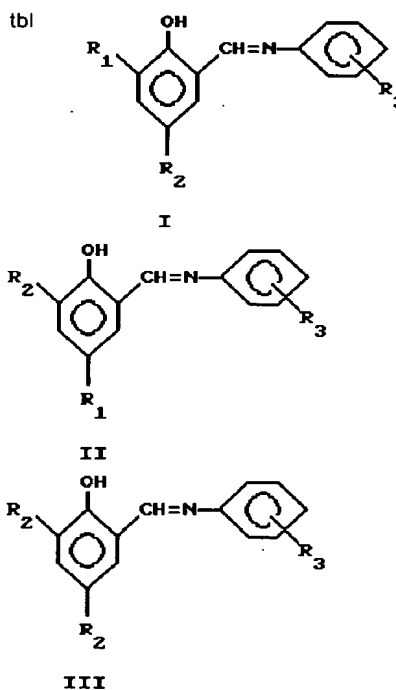
(72) Inventor: Timofeev V.P.,
Nijazov N.A., Dzhelejev U.M., Matrosova
L.V., Surkov V.D.

(73) Proprietor:
Sterlitamaskij neftekhimicheskij zavod

(54) **N,N-DIMETHYLAMINOMETHYLATED AROMATIC SCHIFF BASES AS HARDENING ACCELERATOR OF EPOXY RESINS, AND METHOD OF PREPARING THEREOF**

(57) Abstract:

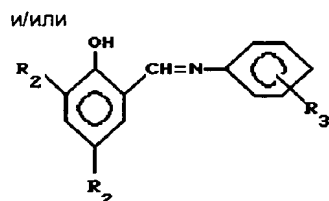
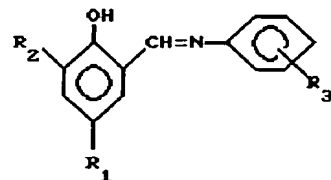
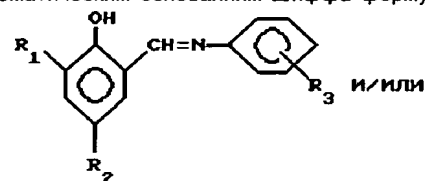
FIELD: chemical industry. SUBSTANCE: described are Schiff bases of formula I, II and III, wherein R_1 is H; R_2 is $\text{CH}_2\text{N}(\text{CH}_3)_2$; R_3 is H, o- CH_3 , n- CH_3 , o- CH_3 , n- OCH_3 , o- NO_2 , n- NO_2 , m- NO_2 , which are useful as epoxy resin hardening accelerators. Compounds I, II and III are prepared by reacting aromatic Schiff base of formula: $(\text{o-OH})\text{C}_6\text{H}_4\text{-CH=N-C}_6\text{H}_4\text{-R}_3$ with N,N-tetramethylmethylene bisamine in C₁-C₅ aliphatic alcohol at aromatic schiff base to bisamine to solvent molar ratio of 1:(2.1-2.5):(2.5- 10.0) at 18-120 °C and pressure of 1-6 atm for 4-18 h. EFFECT: improved properties of the title compounds.



RU 2 134 259 C1

RU 2 134 259 C1

Изобретение относится к органической химии, в частности к способу получения N,N-диметиламинометилированными ароматическим основаниям Шиффа формулы



где R₁ = H, R₂ = -CHN(CH₃)₂;
R₃ = H, o-CH₃, p-CH₃, p-OCH₃, o-NO₂,
p-ON₂, m-NO₂,

которые могут быть использованы в качестве ускорителей отверждения эпоксидных смол.

Общеизвестно широкое применение в качестве ускорителей отверждения третичных аминов /Николаев А.Ф. "Химическая технология, свойства и применение пластических масс", Л., ЛГИ, 1977, с. 5./ Эффективными ускорителями процесса отверждения эпоксидных смол ангидридами карбоновых кислот являются 2,4,6-трис-/диметиламинометил-/фенол /Кошкин В.Р. и др. "Монолитные эпоксидные, полиуретановые и полиэфирные покрытия полов", М., Стройиздат, 1975, с. 10/ и 2,4,6-трис-/диметиламинометил-/резорцин /А.с. СССР N 407929/. Основания Шиффа как представители третичных аминов также используются для ускорения отверждения эпоксидных смол /А.с. СССР N 407929 и GB N 1377887./

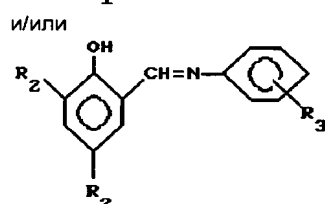
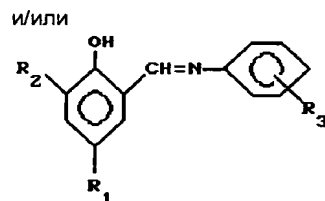
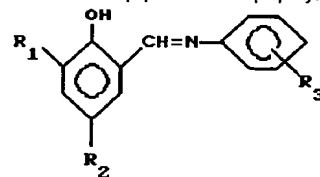
Литературные источники утверждают, что все алифатические Шиффовы основания ускоряют реакцию сополимеризации эпоксидных смол. Причем, с увеличением количества азометиновых групп, ускоряющая способность этих соединений увеличивается /ЖПХ, 1990, В90, с.6084/. В литературе не описывается возможность использования ароматических оснований Шиффа в качестве ускорителей или самостоятельных отвердителей эпоксидных смол. Более того - утверждается, что азометиновые соединения, содержащие ароматическое ядро у третичного атома азота, лишены каталитической активности /ЖПХ, 1990, В90, с. 6084/, в отличие от алифатических оснований Шиффа.

На сегодняшний день известно большое количество изобретений по способу получения химических соединений по реакции Манниха в ряду ароматических соединений.

Описан способ получения продуктов реакции Манниха в ряду ароматических спиртов, например получение 2-N,N-/диметиламинометил-/фенола конденсацией фенола, формалина и амина в среде одноатомных спиртов C₁-C₅ /Chem. Ther., 1907, N2, s. 410/ или диоксана /J. Blass, Bull. Chem. France, 1966, 3120/. Выход целевого продукта составляет 85-90% от теории.

Известен способ получения выше упомянутых соединений конденсацией фенола с N, N-тетраметилметиленабисамином /бисамином/ в среде органического растворителя /А. с. СССР N 1038339/, что является наиболее близким к заявляемому.

Несмотря на большое количество изобретений и разнообразие описанных способов получения продуктов реакции Манниха в ряду ароматических оснований, на сегодняшний день отсутствуют сведения о получении таковых для ароматических оснований Шиффа /АОШ/ формулы

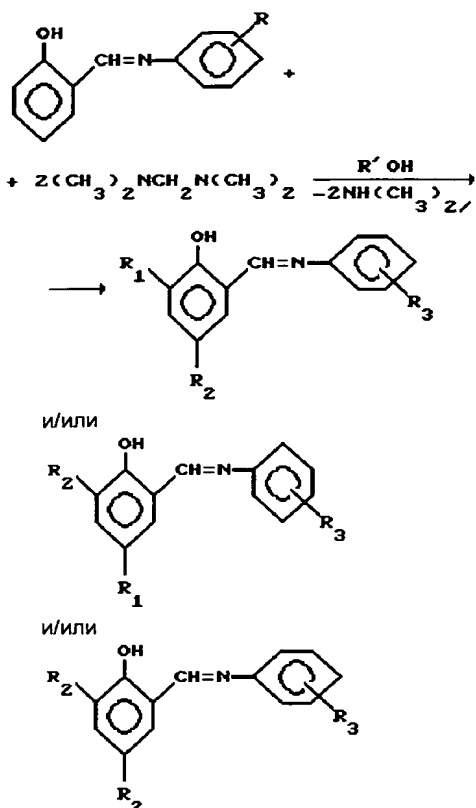


где R₁ = H; R₂ = -CH₂N(CH₃)₂;
R₃ = H, o-CH₃, p-CH₃, o-OCH₃, p-OCH₃,
o-NO₂, p-NO₂, m-NO₂.

Целью изобретения является получение новых полифункциональных соединений - N,N-диметиламинометилированных АОШ, вышеуказанной формулы -, которые могут найти применение в качестве ускорителей отверждения эпоксидных смол или в качестве самостоятельных высокотемпературных отвердителей эпоксидных смол, т.е. появляется возможность использовать азометиновые соединения, содержащие ароматическое ядро у третичного атома азота.

Поставленная цель достигается тем, что исходные АОШ подвергают взаимодействию с N, N-тетраметилбисамином (бисамином) в среде C-C алифатических спиртов при мольном соотношении АОШ : бисамин : спирт, равном 1,0 : (2,1-2,5) : (2,5-10,0), при температуре 80-120°C и давлении 1-6 атм.

Процесс описывается следующими уравнениями:



где $R_1 = H$; $R_2 = -CH_2N(CH_3)_2$;
 $R_3 = H, o-CH_3, p-CH_3, o-OCH_3, p-OCH_3,$
 $o-NO_2, p-NO_2, m-NO_2$

Нами обнаружено, что использование доступного, дешевого бисамина, заявленные соотношения исходных реагентов и условия проведения синтезов позволяют получить аминометилированные ароматические основания Шиффа практически с количественными выходами и высокого качества. Данный способ получения безотходен, так как растворитель возможно вернуть в рецикл, а выделяющийся в ходе синтеза диметиламин можно использовать повторно, вернув его на стадию синтеза N,N'-тетраметилметиленабисамина. Каких-то других побочных продуктов в ходе синтеза не образуется.

Исходные реагенты должны соответствовать следующим требованиям:

- 1) салицилаланилин - (Бусев А.И. "Синтез новых органических реагентов для неорганического синтеза" МГУ, 1972, с. 82-94);
- 2) салицилиден-пара-толуидин - ТУ 6-09-06-699-75;
- 3) салицилиден-пара-анизидин - (Бусев А.И. "Синтез новых органических реагентов для неорганического синтеза" МГУ, 1972, с. 82-94

- 4) салицилиден-пара-нитроанилин - то же
- 5) салицилиден-мета-нитроанилин - то же;
- 6) салицилиден-орто-нитроанилин - то же;
- 7) салицилиден-орто-толуидин -
- 8) метанол - ГОСТ 6995-77;
- 9) этанол - ТУ 6-09-1710-77;
- 10) пропанол-1 - ТУ 6-09-4344-77;
- 11) изопропанол - ТУ 6-09-402-75;
- 12) бутанол-1 - ГОСТ 6006-78;
- 13) бутанол-2 - ТУ 6-09-08-1970-88;

- 14) изобутанол-1 - ГОСТ 6016-72;
- 15) пентанол-1 - ТУ 6-09-3467-78;
- 16) пентанол-2 - ТУ 6-09-3336-79.
- 17) Эпоксидная смола ЭД-20, УП606/2 - ГОСТ 10587-84;

18) Изометил-тетра-гидрофталевый ангидрид (ИМТГФА) - ТУ 38.103149-85.

Синтез аминометилированных АОШ осуществляют двумя способами.

Способ А осуществляют следующим образом.

В трехгорлую круглодонную колбу, снабженную механической мешалкой с гидрозатвором, газоотводящей трубкой с хлоркальциевым фильтром и обратным холодильником с охлаждающей ловушкой, термометром, загружают растворитель, АОШ, бисамин при их молярном соотношении АОШ : бисамин : спирт = 1,0 : (2,1-2,5) : (2,5-10,0). Выдерживают при температуре 80-120°C в течение 12-18 часов. Затем из реакционной смеси отгоняют растворитель и остатки бисамина. Получают прозрачную маслообразную жидкость от желтого до коричнево-вишневого цвета. Продукт переосаждают из соответствующего растворителя. После чего анализируют и определяют физико-химические константы.

Способ Б осуществляют следующим образом.

В автоклав загружают растворитель, АОШ, бисамин при их молярном соотношении АОШ : бисамин : спирт = 1,0 : (2,1-2,5) : (2,5-10,0). Выдерживают при температуре 110-130°C в течение 4-8 часов. Затем из реакционной смеси отгоняют растворитель и остатки бисамина. Получают прозрачную маслообразную жидкость от желтого до коричнево-вишневого цвета. Продукт переосаждают из соответствующего растворителя. После чего анализируют и определяют физико-химические константы.

Пример 1. Способ А.

В круглодонную колбу емкостью 100 мл, снабженную механической мешалкой, газоотводящей трубкой с хлоркальциевым фильтром и обратным холодильником с охлаждающей ловушкой, загружают 19,7 г (0,1 моль) салицилаланилина, 23 г (29,1 мл) этилового спирта (0,5 моль) и 25,5 г (34,5 мл) бисамина (0,25 моль). Реакционную смесь при перемешивании греют в течение 15 часов при температуре 80°C. Ход реакции контролируют с помощью индикаторной бумаги, следя за выделением диметиламина (ДМА), а также по анализу на пластинках с силуфолом (метод тонкослойной хроматографии). Затем отгоняют на ротаторной установке растворитель и остатки аминометилирующего агента. Выделяют прозрачную маслообразную жидкость желтого цвета. Переосаждают полученный продукт из соответствующего растворителя. Получают 29,85 г (96% от теоретического) продукта, характеризующегося следующими показателями.

Содержание титруемого азота, %: найдено - 8,68, вычислено для 3,5-ди-(N,N-диметиламинометил)-N-(арил)-бензальмин-2-ола, брутто формулы $C_{19}H_{25}ON_3$ - 8,99%.

Элементный анализ:

вычислено, %: C-73,27; H-8,09; N-13,49, найдено, %: C-72,77; H-8,11; N-12,99.

В ИК-спектре имеются: полоса поглощения 1622 см^{-1} , характерная для C=

N-группы; группа полос сильной интенсивности в области 2730-2980 см^{-1} , характерная для $-\text{CH}_2-\text{N}(\text{CH}_3)_2$ группы.

Пример 2. Способ Б.

В автоклав объемом 100 мл загружают 19,7 г (0,1 моль) салицилаланилина, 16 г (20,25 мл) метилового спирта (0,5 моль) и 21,4 г (28,9 мл) бисамина (0,21 моль). Автоклав герметизируют, нагревают реакционную массу при перемешивании до 110°C и выдерживают при этой температуре 4 часа. Затем автоклав захлаживают до 15-20 °C и разгерметизируют. Реакционную массу переливают в колбу и отгоняют растворитель и остатки бисамина. Выделяют прозрачную маслообразную жидкость желтого цвета. Переосаждают полученный продукт из соответствующего растворителя или смеси растворителей. Получают 30,25 (97,3% от теоретического) продукта, характеризующегося следующими показателями.

Содержание титруемого азота, %: найдено - 8,68, вычислено для 3,5-ди-(N,N-диметиламинометил)-N-(арил)-бензальмин-2-ола, брутто формулы $\text{C}_{19}\text{H}_{25}\text{ON}_3$ - 8,99%.

Элементный анализ:

вычислено, %: C-73,27; H-8,09; N-13,49.

найден, %: C-72,87; H-8,10; N-13,01.

В ИК-спектре имеются; полоса поглощения 1622 см^{-1} , характерная для C=N-группы; группа полос сильной интенсивности в области 2730-2980 см^{-1} , характерная для $-\text{CH}_2-\text{N}(\text{CH}_3)_2$ группы.

Пример 3. Способ А.

21,1 г N-Салицилиден-п-толуидина (0,1 моль), 25,5 г (34,5 мл) бисамина (0,25 моль) и 60,1 г (77 мл) изопропанола (1,0 моль) греют при перемешивании при 83°C в течение 15 часов. Выделение продукта реакции осуществлялось аналогично примеру 1. Получают 30,2 г (92,8% от теоретического) продукта, характеризующегося следующими показателями. Содержание титруемого азота, %: найдено - 8,38, вычислено для 3,5-ди-(N,N-диметиламинометил)-N-(пара-толуидин)-бензальмин-2-ола, брутто формулы $\text{C}_{20}\text{H}_{27}\text{ON}_3$ - 8,60%.

Пример 4. Способ Б.

2-1,1 г N-Салицилиден-п-толуидина (0,1 моль), 21,4 г (28,9 мл) бисамина (0,21 моль) и 16 г (20,25 мл) метилового спирта (0,5 моль) нагревают в автоклаве при перемешивании до 110°C и выдерживают при этой температуре 4 часа. Выделение продукта реакции осуществлялось аналогично примеру 2. Получают 30,6 г (94,0% от теоретического) продукта, характеризующегося следующими показателями. Содержание титруемого азота, %: найдено - 8,4, вычислено для 3,5-ди-(N,N-диметиламинометил)-N-(пара-толуидин)-бензальмин-2-ола, брутто формулы $\text{C}_{20}\text{H}_{27}\text{ON}_3$ - 8,6%.

Пример 5. Способ А.

22,7 г N-Салицилиден-п-анизидина (0,1 моль), 25,5 г (34,5 мл) бисамина (0,25 моль) и 37,1 г (46,1 мл) изобутанола греют при 100 °C в течение 12 часов. Выделение продукта реакции осуществляли аналогично примеру 1. Получают 32,8 г (96,0% от теоретического) продукта, характеризующегося следующими

показателями. Содержание титруемого азота, %: найдено - 7,9, вычислено для 3,5-ди-(N,N-диметиламинометил)-N-(пара-анизидин)-бензальмин-2-ола, брутто формулы $\text{C}_{20}\text{H}_{27}\text{O}_2\text{N}_3$ - 8,2%.

Пример 6. Способ Б.

22,7 г N-салицилиден-п-анизидина (0,1 моль), 21,4 г (28,9 мл) бисамина и 16 г (20,25 мл) метилового спирта (0,5 моль) нагревают в автоклаве при перемешивании до 115°C и выдерживают при этой температуре 5 часов. Выделение продукта реакции осуществляли аналогично примеру 2. Получают 33,1 г (97,0% от теоретического) продукта, характеризующегося следующими показателями. Содержание титруемого азота, %: найдено - 8,14, вычислено для 3,5-ди-(N,N-диметиламинометил)-N-(пара-анизидин)-бензальмин-2-ола, брутто формулы $\text{C}_{20}\text{H}_{27}\text{O}_2\text{N}_3$ - 8,20%.

Пример 7. Способ А.

19,7 г (0,1 моль) Салицилаланилина, 25,5 г (34,5 мл) бисамина (0,25 моль) и 16 г (0,5 моль) метилового спирта греют в течение 16 часов при температуре кипения метанола 64-65°C. После чего из реакционной смеси отгоняют растворитель и бисамин. Выделено 19,5 г (99,0% от теоретического) исходного салицилаланилина.

Пример 8. Способ А.

24,2 г (0,1 моль) N-Салицилиден-мета-нитроанилина, 25,5 г (34,5 мл) бисамина (0,25 моль) и 37 г (0,5 моль) бутанола-1 греют при температуре кипения реакционной смеси 117°C в течение 14 часов. Выделение продукта реакции осуществляли аналогично примеру 1. Получают 32,65 г (91,7% от теоретического) продукта, характеризующегося следующими показателями. Содержание титруемого азота, %: найдено - 7,44, вычислено для 3,5-ди-(N,N-диметиламинометил)-N-(мета-нитроанилин)-бензальмин-2-ола, брутто формулы $\text{C}_{19}\text{H}_{24}\text{O}_3\text{N}_4$ - 7,89%.

Пример 9. Способ Б.

24,2 г (0,1 моль) N-Салицилиден-мета-нитроанилина, 21,4 г (28,9 мл) бисамина (0,21 моль) и 16 г (20,25 мл) метилового спирта (0,5 моль) нагревают в автоклаве при перемешивании до 120°C и выдерживают при этой температуре 7 часов. Выделение продукта реакции осуществляли аналогично примеру 2. Получают 33,5 г (94,0% от теоретического) продукта, характеризующегося следующими показателями. Содержание титруемого азота, %: найдено - 7,54, вычислено для 3,5-ди-(N,N-диметиламинометил)-N-(мета-нитроанилин)-бензальмин-2-ола, брутто формулы $\text{C}_{19}\text{H}_{24}\text{O}_3\text{N}_4$ - 7,89%.

Пример 10. Способ А.

24,2 г (0,1 моль) N-Салицилиден-пара-нитроанилина, 25,5 г (34,5 мл) бисамина (0,25 моль) и 37 г бутанола-2 (0,5 моль) греют в течение 18 часов при температуре кипения реакционной смеси 117°C. Выделение продукта реакции осуществляли аналогично примеру 1. Получают 32,0 г (89,8% от теоретического) продукта, характеризующегося следующими показателями.

Содержание титруемого азота, %: найдено - 7,81, вычислено для 3,5-ди-(N,N-диметиламинометил)-N-(пара-нитроанилин)

-бензальмин- 2-ола, брутто формулы $C_{19}H_{24}O_3N_4$ - 7,89%.

Пример 11. Способ Б.

24,2 г (0,1 моль) N-Салицилиден-пара-нитроанилина, 21,4 г (28,9 мл) бисамина (0,21 моль) и 16 г (20,25 мл) метилового спирта (0,5 моль) нагревают в автоклаве при перемешивании до 120°C и выдерживают при этой температуре 8 часов. Выделение продукта реакции осуществляли аналогично примеру 2. Получают 33,1 г (93,0% от теоретического) продукта, характеризующегося следующими показателями. Содержание титруемого азота, %: найдено - 7,83, вычислено для 3,5-ди-(N, N-диметиламинометил)-N-(пара-нитроанилин)-бензальмин-2-ола, брутто формулы $C_{19}H_{24}O_3N_4$ - 7,89%.

Пример 12. Способ А.

22,7 г (0,1 моль) N-Салицилиден-пара-анизидина, 25,5 г (34,5 мл) бисамина (0,25 моль) и 44,0 г (54,0 мл) пентанола-1 (0,5 моль) греют при перемешивании при температуре 137,5°C в течение 15 часов. Выделение продукта реакции осуществляли аналогично примеру 1. Получают 31,75 (93,0% от теоретического) и 3,8 г пентанола-1, т.е. использование более высококипящего растворителя ведет к усложнению стадии выделения продукта.

Пример 13. Способ Б.

19,7 г (0,1 моль) N-Салицилиден-анилина, 21,4 г (28,9 мл) бисамина (0,21 моль) и 37,1 г (46,4 мл) изобутанола (0,5 моль) нагревают в автоклаве при перемешивании до 120°C и выдерживают при этой температуре 10 часов. Выделение продукта реакции осуществляли аналогично примеру 2. Получают 28,3 г (91,0% от теоретического) продукта, характеризующегося следующими показателями.

Содержание титруемого азота, %: найдено - 8,61, вычислено для 3,5-ди-(N, N-диметиламинометил)-N-(анилин)-бензальмин-2-ола, брутто формулы $C_{19}H_{25}ON_3$ - 8,99%.

Пример 14. Способ А.

22,7 г (0,1 моль) N-Салицилиден-пара-толуидина, 61,26 г (82,8 мл) бисамина (0,6 моль) и 6,7 г (8,3 мл) бутанола-1 (0,09 моль) греют при перемешивании при температуре 110°C в течение 10 часов. Выделение продукта реакции осуществляли аналогично примеру 1. Получают 10,1 г 2-гидрокси-3-диметиламинометилбензальдегида и 20,5 г смолы не идентифицированного строения. Строение полученного продукта доказано методами ИК- и ПМР-спектроскопии. В ИК-спектре наблюдаются поглощения, характерные для валентных колебаний $C=O$ (1663 см^{-1}); OH (3051 см^{-1}); $N(CH_3)_2$ (2854 и 2768 см^{-1}) связей.

ПМР-спектр, м. д. : 2,23 с., $6H(CH_3)$; 6,81-7,47 м., $3H(ArCH)$; 9,75 с., $1H(CHO)$; 10,7 с., $1H(OH)$.

N (титр.) = 7,41%.

Пример 15. Способ А.

24,2 г (0,1 моль) N-Салицилиден-орто-нитроанилина, 25,5 г (34,5 мл) бисамина (0,25 моль) и 15 г (0,25 моль) пропанола-1 греют в течение 18 часов при температуре кипения реакционной смеси 97°C. Выделение продукта реакции осуществляли аналогично примеру 1.

Получают 31,7 г (89,0% от теоретического) продукта, характеризующегося следующими показателями.

Содержание титруемого азота, %: найдено - 7,69, вычислено для 3,5-ди-(N, N-диметиламинометил)-N-(орто-нитроанилин)-бензальмин- 2-ола, брутто формулы $C_{19}H_{24}O_3N_4$ - 7,89%.

Пример 16. Способ Б.

24,2 г (0,1 моль) N-Салицилиден-орто-нитроанилина, 21,4 г (28,9 мл) бисамина (0,21 моль) и 16 г (20,25 мл) метилового спирта (0,5 моль) нагревают в автоклаве при перемешивании до 120°C и выдерживают при этой температуре 6 часов. Выделение продукта реакции осуществляли аналогично примеру 2. Получают 33,5 г (94,0% от теоретического) продукта, характеризующегося следующими показателями. Содержание титруемого азота, %: найдено - 7,78, вычислено для 3,5-ди-(N, N-диметиламинометил)-N-(орто-нитроанилин)-бензальмин-2-ола, брутто формулы $C_{19}H_{24}O_3N$ - 7,89%.

Пример 17. Способ Б.

21,1 г N-Салицилиден-о-толуидина (0,1 моль), 21,4 г (28,9 мл) бисамина (0,21 моль) и 16 г (20,25 мл) метилового спирта (0,5 моль) нагревают в автоклаве при перемешивании до 110°C и выдерживают при этой температуре 4 часа. Выделение продукта реакции осуществлялось аналогично примеру 2. Получают 31,25 г (96,0% от теоретического) продукта, характеризующегося следующими показателями.

Содержание титруемого азота, %: найдено - 8,4, вычислено для 3,5-ди-(N, N-диметиламинометил)-N-(орто-толуидин)-бензальмин-2-ола, брутто формулы $C_{20}H_{29}ON_3$ - 8,6%.

Пример 18. Способ А.

21,1 г N-Салицилиден-о-толуидина (0,1 моль), 25,5 г (34,5 мл) бисамина (0,25 моль) и 88,15 г (108 мл) пентанола-2 (1,0 моль) греют при перемешивании при $t = 118,5-119,5^\circ\text{C}$ в течение 13 часов. Выделение продукта реакции осуществлялось аналогично примеру 1. Получают 30,85 г (94,8% от теоретического) продукта, характеризующегося следующими показателями.

Содержание титруемого азота, %: найдено - 8,38, вычислено для 3,5-ди-(N, N-диметиламинометил)-N-(орто-толуидин)-бензальмин-2-ола, брутто формулы $C_{20}H_{27}ON_3$ - 8,60%.

Пример 19. Способ Б.

В автоклав объемом 100 мл загружают 19,7 г (0,1 моль) салицилаланилина, 16 г (20,25 мл) метилового спирта (0,5 моль) и 21,4 г (28,9 мл) бисамина (0,21 моль). Автоклав герметизируют, нагревают реакционную массу при перемешивании до 110°C и выдерживают при этой температуре 3 часа. Затем автоклав захлаживают до 15-20°C и разгерметизируют. Реакционную массу переливают в колбу и отгоняют растворитель и остатки бисамина. Выделяют прозрачную маслообразную жидкость желтого цвета. Переосаждают полученный продукт из соответствующего растворителя или смеси растворителей. Получают 29,5 г (94,89% от теоретического)

продукта, характеризующегося следующими показателями:

Содержание титруемого азота, %: найдено - 7,95, вычислено для 3,5-ди-(N,N-диметиламинометил)-N-(арил)-бензальмин-2-ола, брутто формулы $C_{19}H_{25}ON_3$ - 8,99%.

В ИК-спектре имеются: полоса поглощения 1622 см^{-1} , характерная для C=N группы; группа полос сильной интенсивности в области $2730-2980\text{ см}^{-1}$, характерная для $-CH_2-N(CH_3)_2$ группы. Выделенный продукт анализировали методом высокоэффективной жидкостной хроматографии, расчет данных хроматографии по методу внутреннего стандарта позволяет сделать вывод о содержании состава смеси:

моно-манихованного продукта - 30%,

ди-манихованного продукта - 70%.

Строение полученных аминотетраметиллированных АОШ доказано методами ИК- и ГМР-спектроскопии, элементным анализом и данными потенциометрического титрования. Физико-химические константы ароматических азометинных соединений заявленных в примерах 1-19 приведены в таблице 1.

Испытание синтезированных аминотетраметиллированных АОШ в качестве отвердителя провели по схеме /ЖПХ, 1990, В90, 6084/:

Отверждение композиций изучали с помощью дифференциального термического анализа (ДТА) в динамических условиях при скорости подъема температуры 5 град/мин. На термограммах фиксировали температуру экзотермического пика ($T_{\text{макс}}$).

Термостойкость определяли с помощью термогравиметрического анализа (ДТГ) по температуре начала потери массы для композиций, отвержденных в динамических условиях при скорости нагрева 5 град/мин, и по температуре 5% потери массы для композиций, отвержденных в статических условиях.

Температуру стеклования (T_g) определяли dilatометрическим методом на приборе для ДТА и ДТГ - дериватографе, снабженном устройством для dilatометрических измерений.

Теплостойкость определяли на приборе Вика при нагрузке 49 Н.

Степень сшивки композиционных материалов находили экстрагированием кипящим ацетоном в аппарате Сокслета в течение 20 ч.

Пример 20 (прототип). Композиция, содержащая на 100 мас.ч. ЭД-20 70 мас. ч. ИМТГФА (изо-метил-тетрагидрофталевый ангидрид). Композицию отверждали в динамическом режиме при повышении температуры от 100°C до 350°C при скорости подъема температуры 5 град/мин.

Пример 21. Композиция, содержащая на 100 мас.ч. ЭД-20 70 мас.ч. ИМТГФА и 10 мас. ч. аминотетраметиллированных АОШ. Композицию отверждали в динамическом режиме при скорости нагрева 5 град/мин.

Данные дифференциального термического анализа (ДТА), результатов потенциометрического титрования представлены в таблице 2.

Пример 22 (прототип). Композиция, содержащая на 100 мас. ч. ЭД-20 70 мас. ч. ИМТГФА и 5 мас. ч. УП-606/2. Композицию

отверждали в динамическом режиме при скорости нагрева 5 град/мин.

Данные теплофизических свойств эпоксидных композиций, полученных методом ДТА и методом термогравиметрического анализа, представлены в таблице 3.

Композиции с аминотетраметиллированными АОШ в качестве ускорителя отверждения смолы ЭД-20 готовились аналогично примеру 22. Результаты представлены в таблице 2.

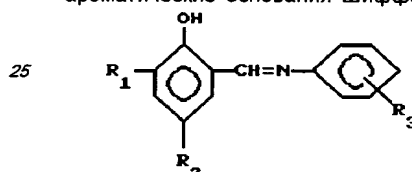
На основании представленных данных можно сделать вывод, что получены новые N,N-диметиламинотетраметиллированные основания Шиффа -

3,5-ди-(N,N-диметиламинометил)-N-(арил)-бензальмин-2-олы, которые могут найти применение в качестве ускорителей отверждения эпоксидных смол.

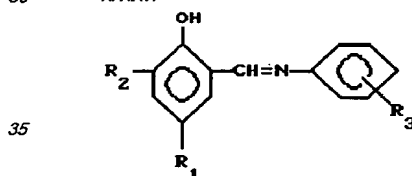
Об их эффективности в качестве ускорителей реакции отверждения эпоксидных смол можно судить из данных, представленных в таблицах 2 и 3.

Формула изобретения:

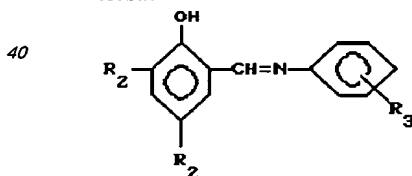
1. N,N-Диметиламинотетраметиллированные ароматические основания Шиффа формулы



и/или



и/или



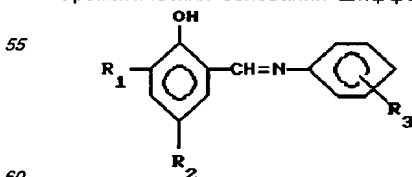
где $R_1 = H$;

$R_2 = -CH_2N(CH_3)_2$;

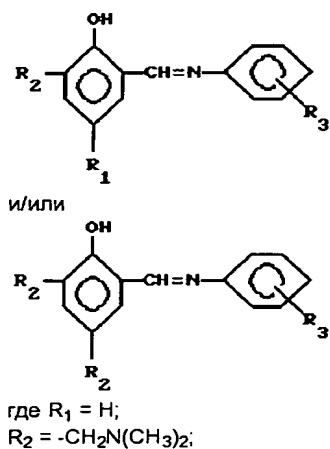
$R_3 = H, o-CH_3, p-CH_3, o-OCH_3, p-OCH_3, o-NO_2, p-NO_2, m-NO_2$

в качестве ускорителей отверждения эпоксидных смол.

2. Способ получения N,N-диметиламинотетраметиллированных ароматических оснований Шиффа формулы



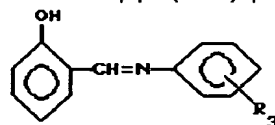
и/или



$R_3 = \text{H}, \text{o-CH}_3, \text{p-CH}_3, \text{o-OCH}_3, \text{p-OCH}_3, \text{o-NO}_2, \text{p-NO}_2, \text{m-NO}_2$,

отличающийся тем, что ароматические основания Шиффа (АОШ) формулы

5



10

где $R_3 = \text{H}, \text{o-CH}_3, \text{p-CH}_3, \text{o-OCH}_3, \text{p-OCH}_3, \text{o-NO}_2, \text{p-NO}_2, \text{m-NO}_2$,

подвергают взаимодействию с N, N-тетраметилметиленисбисамином в среде растворителя, выбранного из $\text{C}_1\text{-C}_5$ -алифатических спиртов, при молярном соотношении АОШ : бисамин : растворитель 1,0 : (2,1 - 2,5) : (2,5 - 10,0), в течение 4 - 18 ч при 80 - 120°C и 1 - 6 атм.

20

25

30

35

40

45

50

55

60

-8-

Таблица 1. Физико-химические свойства аминометилированных ароматических оснований Шиффа.

Пример N	N (эксп.), %	N (теор.), %	ИК-спектры, разд. капля, cm^{-1}		ПМР-спектр, δ , м.д.					Элементный анализ вычислено			Вы- ход, %
			-CH=N-	-CH ₂ N- CH ₃	CH=N	Ar-	-CH ₂ -N- CH ₃	CH ₃ - N- CH ₃	R	С	Н	N	
I — А	8,68 — 8,99		1622	2790 2848 2865 2930	8,7	6,8-7,5	3,55 3,39 2с.	2,23 2,31	H — -	73,27 — 72,77	8,09 — 8,11	13,49 — 12,99	96,0
III — А	8,38 — 8,60		1623	2785 2828 2865 2950	8,68	6,82- -7,31	3,56 3,41	2,24 2,17	p-CH ₃ — 1,54	73,81 — 72,78	8,36 — 8,58	12,91 — 11,87	92,8
XVIII — А	8,26 — 8,60		1622	2780 2830 2870 2960	8,62	6,56- -7,28	3,32 3,47 2с.	2,14 2,18	o-CH ₃ — 1,34	73,81 — 74,04	8,36 — 8,17	12,91 — 12,66	96,0
V — А	7,90 — 8,20		1619	2772 2815 2854 2944	8,6	6,67- -7,31	3,39 3,77 2с.	2,24 2,32	p-OCH ₃ — 3,83	70,35 — 70,55	7,96 — 7,86	12,31 — 12,01	96,0
IX — Б	7,54 — 7,89		1619	2778 2831 2869 2959	8,79	7,33-7,6 8,07- -8,13	3,4 3,61 2с.	2,25 2,33	m-NO ₂ — -	64,02 — 64,10	6,78 — 5,84	15,72 — 15,27	94,0
XVI — Б	7,78 — 7,89		1616	2776 2828 2867 2956	8,82	6,46-6,8 7,1-7,8	3,32 3,38 2с.	2,1 2,18	o-NO ₂ — -	64,02 — 64,19	6,78 — 6,64	15,72 — 14,94	94,0
X — А	7,81 — 7,89		1619	2879 2829 2870 2958	10,4	6,5-6,9 7,2-8,0	3,53 3,49	2,32 2,35	p-NO ₂ — -	64,02 — 64,04	6,78 — 6,68	15,72 — 15,55	89,8

Таблица 2. Ускорение реакции отверждения эпоксидных смол (ЭД-20, НЭО)
в присутствии аминотетраметилэтилендиамин (АОШ) (10 масс.ч. на
100 масс. ч. смолы).

Образец из при- мера N	Содержа- ние азо- метиновых групп, %	Содержа- ние тре- тичного атома азота, %	Т (макс.) экзотермического эффекта, оС			
			ЭД-20 ИМТГФА	НЭО ИМТГФА	ЭД-20 ОР	НЭО ОР
[5]	-	-	255	217	212	192
1	8,68	13,50	286	244	216	215
3	8,30	12,91	238	222	208	207
6	7,91	12,31	244	240	219	205
8	7,58	11,79	292	288	270	268
10	7,58	11,79	306	299	181	160
16	7,58	11,79	330	320	181	178
[5]	18,4	18,4	255	217	212	192
17	8,30	12,91	217	204	207	206

RU 2134259 C1

RU 2134259 C1

Таблица 3. Теплофизические свойства эпоксидных композиций, отвержденных ИМТГФА.

Ускоритель из примера Мас.ч. на 100 мас.ч. смолы	Эпоксидная смола	Теплостойкость по Вика, оС	Температура стеклования, оС	Т макс. экзотермического эффекта, оС	Температура начала потери веса, оС
[5] / -	ЭД-20	120	150	255	250
[5] / 10	НЭО			217	
[5] / 10	ЭД-20	96	80	255	245
[5] / 4	ЭД-20	122	107	134	270
[5] / 3	ЭД-20	132	112	139	271
[5] / 2	ЭД-20	146	118	150	283
[5] / 1	ЭД-20	78	123	158	260
1 / 5	ЭД-20	201	190	245	240
1 / 2	ЭД-20	220	202	258	252
3 / 5	ЭД-20	192	178	254	250
3 / 2	ЭД-20	203	193	268	263
17 / 5	ЭД-20	193	168	246	241
17 / 2	ЭД-20	204	179	249	244
6 / 5	ЭД-20	210	195	260	256
6 / 2	ЭД-20	228	205	274	268
8 / 5	ЭД-20	231	215	264	260
8 / 2	ЭД-20	242	229	277	272
10 / 5	ЭД-20	244	229	271	265
10 / 2	ЭД-20	251	242	281	275
16 / 5	ЭД-20	248	240	280	274
16 / 2	ЭД-20	260	248	287	282

RU 2134259 C1

RU 2134259 C1